

30144
広瀬
(中研)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

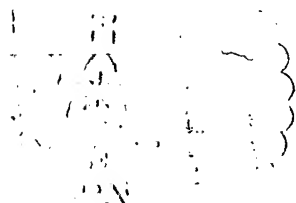
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 9 5 5
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 9 5 5]

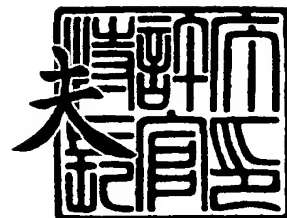
出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



62076 US

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 8 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000301441

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区浄心 1 - 1 - 3 8 - 8 0 5

 【氏名】 赤崎 勇

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市名東区山の手 2 - 1 0 4 宝マンション
山の手 5 0 8

 【氏名】 天野 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市天白区梅が丘 4 丁目 2 1 6 - 2 0 3

 【氏名】 上山 智

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 3 号 京セラ株式
会社中央研究所内

 【氏名】 松田 敏哉

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 5 番地 3 号 京セラ株式
会社中央研究所内

 【氏名】 安田 隆則

【特許出願人】

 【識別番号】 000006633

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

 【氏名又は名称】 京セラ株式会社

 【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 半導体基板の製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 導電性を有する六方晶結晶構造である単結晶基板の一主面上に、窒化物半導体層を結晶成長させる工程と、前記単結晶基板をエッチングにより浸蝕させて除去する工程を経ることを特徴とする半導体基板の製造方法。

【請求項 2】 上記単結晶基板が XB_2 (但し、 X は Zr もしくは Ti の少なくとも1種を含む)で表記される二硼化物単結晶基板であることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の製造方法。

【請求項 3】 前記窒化物半導体層を気相成長させるに当り、最初に成長する窒化物半導体層を $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$)層にしたことを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の製造方法。

【請求項 4】 前記エッチングに少なくとも硝酸-弗酸の混合液を用いることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は半導体基板の製造方法に関し、特に六方晶からなる単結晶基板上に形成した窒化物半導体層について、この層を分離して得る半導体基板の製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)、窒化アルミニウム(AlN)等の窒化物半導体は直接遷移型の化合物半導体であり、また、広いバンド・ギャップ(ワイド・バンド・ギャップ)を持つため、青色光あるいは紫色光の発光ダイオードやレーザーダイオード、フォトデテクタなどの光素子用材料として利用されている。

【0003】

また、高周波もしくは大電力に対応でき、高信頼性であることから、高性能な

電子素子用材料として注目されている。

【0004】

現在、窒化物半導体と格子整合する基板がないことで、サファイア基板などの異種材料の基板を用いて、窒化物半導体を成長している。

【0005】

しかしながら、例えばサファイア基板とGaNでは格子不整合が13.8%、熱膨張係数の差が $3.2 \times 10^{-6}/K$ であり、これらの不整合から起因する問題として、サファイア基板とGaN膜の界面に生じた結晶欠陥に伴い、GaN膜に $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の転位が生じていた。

【0006】

また、これら欠陥と熱歪からGaN膜に反りが生じ、結晶性を著しく劣化させていた。

【0007】

さらにまた、例えばレーザーダイオードなどの素子の作製を考えた場合、異種材料の基板上に窒化物半導体を作製しているため、レーザー共振器の反射面を形成するとき異種基板と窒化物半導体の劈開面が異なり、劈開による形成が困難であるなどの問題が生じていた。そのため、高品質の窒化物半導体基板が期待されている。

【0008】

しかしながら、Ga₂N等の窒化物半導体は高融点であり、融点付近で窒素の解離圧が高いためにバルクの単結晶の作製が困難である。そのため前記したように例えば、サファイア基板上にGa₂Nの厚膜を成長し、その後、異種材料基板のサファイア基板とGa₂N厚膜を分離することにより、窒化物半導体基板を作製していた。

【0009】

ところが、上記製造方法の異種材料基板と窒化物半導体を分離する工程において、異種材料基板を研磨する方法によれば、異種材料基板が薄くなるにつれ、窒化物半導体厚膜からの応力が大きくなり、その応力が異種基板にかかることで反りを悪化させ、クラックを発生させるという問題があった。

【0010】

他方、別の分離方法として、例えばサファイア基板とGaN厚膜の界面をレーザー光の局所照射により、界面を昇華することにより分離する方法(レーザー・リフトオフ法)がある。

【0011】

しかしながら、この方法では照射面積が小さくて局所的な界面のみが分離し、局所的に付着している部分に応力が集中してクラックを生じさせていた。また、照射面積が小さいために処理時間が長くなっていた。

【0012】

ところで、近年では窒化物半導体厚膜に生じる転位を低減する方法として、ELO成長(エピタキシャル横成長)方法が提案されている。

【0013】

ELO成長方法を図2に例示する。

【0014】

図2(a)に示すようにサファイア基板20上にAlNバッファ層21を成長した後、図2(b)に示すようにGaN層22を成長させる。

【0015】

その後、図2(c)に示すように第一のGaN層22上にSiO₂膜25を成膜させ、マスク処理により図2(d)に示すように<11-20>方向にSiO₂のスリットラインを形成する。

【0016】

そして、図2(e)に示すように第二のGaN層23を再成長する。

【0017】

最後に図2(f)に示すようにサファイア基板を分離する。第二のGaN層23はスリット窓から成長し、<0001>方向の成長速度に比べ、<1-100>方向の横成長の方が早いのでSiO₂ラインを完全に埋め込み、平坦な膜となる。横成長に伴い転位は横方向に湾曲し、SiO₂ライン上の貫通転位は低減できるが、SiO₂スリット窓の部分に貫通転位は集中する。したがって貫通転位の少ない領域を選択して、素子を作製するには、SiO₂ライン上に合わせてマスク処理を行えばよい。

【 0 0 1 8 】

しかしながら、 SiO_2 が埋め込まれるため、 SiO_2 上に合わせマスク処理を行うことは困難であった。また、湾曲した転位が SiO_2 ライン上の中心部に集中するため、基板水平方向の結晶方位の傾斜などの問題が生じていた。更に SiO_2 を内包して結晶成長を行うため、Siや酸素原子の拡散が生じていた。その上、ELO成長方法においては、複雑な製造工程を必要とするため、高コスト化を招いていた。

【 0 0 1 9 】**【発明が解決しようとする課題】**

叙上のごとく、従来の製造方法では、異種材料基板と窒化物半導体厚膜との分離において、格子定数と熱膨張係数の差から起因する応力により、作製した窒化物半導体基板に反り、クラックが生じていた。また、転位を低減するELO成長においては製造工程が複雑化し、貫通転位密度の集中部をさけて、内包した SiO_2 に合わせマスク処理を行うのは困難であった。更に湾曲した転位により、基板水平方向の結晶方位の傾斜などの問題が生じていた。

【 0 0 2 0 】

そこで、本発明は、上記事情に鑑みて完成されたものであり、その目的は窒化物半導体の基板において、その基板の反り及びクラックを回避し、転位密度を低減させ、かつ均一性のよい窒化物半導体基板を提供することにある。

【 0 0 2 1 】**【課題を解決するための手段】**

本発明の半導体基板の製造方法は、導電性を有する六方晶結晶構造である単結晶基板の一主面上に、窒化物半導体層を結晶成長させる工程と、前記単結晶基板をエッチングにより浸蝕させて除去する工程を経ることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

更に本発明の半導体基板の製造方法は、上記単結晶基板が XB_2 (但し、XはZrもしくはTiの少なくとも1種を含む)で表記される二硼化物単結晶基板であることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の半導体基板の製造方法は、前記窒化物半導体層を気相成長させ

る当り、最初に成長する窒化物半導体層を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 層にしたことを特徴とする。

【0024】

更にまた、本発明の半導体基板の製造方法は、前記エッチングに少なくとも硝酸-弗酸の混合液を用いることを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明を図面にて詳しく説明する。

【0026】

図1は本発明の窒化物半導体素子の製造方法を示す工程図であり、図3は六方晶結晶構造である単結晶基板の結晶構造を示す。

【0027】

最初に単結晶基板の一主面上に窒化物半導体層を結晶成長させる工程を述べる。

【0028】

本発明に用いる基板は、結晶構造が六方晶からなる金属もしくは半金属的性質をもつ二硼化物単結晶の基板である。

【0029】

好適には上記単結晶基板を図3に示すごとく、例えば ZrB_2 で表記される二硼化物単結晶基板の場合、(0001)面を主面として基板にするのがよい。

【0030】

また、この単結晶基板については、絶縁体に比べ、高電気伝導体であるという点で、半金属（代表的な元素として、ホウ素、ケイ素、ヒ素、テルルがある）と同程度の電気伝導性を有する。

【0031】

ZrB_2 の格子定数 $a=3.170\text{\AA}$ については、ウルツァイト構造の GaN （格子定数： $a=3.189\text{\AA}$ ）と比べ、その格子不整合が0.60%であり、熱膨張係数係数の差も $2.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ と極めて整合性の高い組み合わせとなり、格子欠陥が少なく、基板と窒化物半導体の応力が少ない良質な窒化物半導体が得られる。

【0032】

結晶成長には、分子線エピタキシー (MBE) 法、有機金属エピタキシー (MOCVD) 法、ハイドライド気相エピタキシー (HVPE) 法、昇華法などが利用される。

【0033】

また、これらの成長方法を組み合わせてもよい。例えば、初期のエピタキシー成長は、表面状態を制御して成長できる MBE 法、MOCVD 法により成長させ、必要となる厚い GaN 薄膜は、高速成長の可能な HVPE 法を使ってもよい。

【0034】

先ずバッファ層を形成した後、所要通りの層構成の窒化物半導体を形成する。このようなバッファ層と窒化物半導体は 600~1100℃ の成長温度で結晶成長を行う。

【0035】

このような結晶成長によれば、ヒーター等により加熱されたサセプターから熱伝導により、基板が加熱される。サセプターからの熱エネルギーは熱接触により単結晶基板 (ZrB₂ 基板) へ熱伝導する。また、熱接触以外にサセプター表面から熱輻射 (赤外光) として放出される。この熱輻射は (半) 金属基板からなる単結晶基板に吸収され、加熱される。このときの加熱により若干 Zr、B が窒化物半導体に拡散する。

【0036】

次に単結晶基板をエッチングにより浸蝕させて除去する工程を述べる。

【0037】

成長した GaN 厚膜の表面にフォトレジストにて、全面レジストコート処理を行い、ZrB₂ 基板といっしょに選択エッチング性のあるエッチング液にてエッチングすることにより、完全に ZrB₂ 基板を浸蝕させる。その後、剥離液にてフォトレジストを剥離することにより、GaN 厚膜からなる半導体基板を得る。

【0038】

かくして本発明の半導体基板の製造方法によれば、上述したような工程を経ることで、半導体基板は転位密度が少なく、転位を湾曲することがないように窒化

物半導体基板が作製でき、基板水平方向の結晶方位の傾斜させることなく、また、半導体基板の面内に転位集中点を作製することなく高品質の窒化物半導体を得ることができた。

【0039】

次に本発明の実施例を ZrB_2 単結晶基板を用いて GaN 基板が得られる場合を述べる。

【0040】

図1に示す工程によれば、順次 (a) ~ (f) を経る。

【0041】

(a) 工程:

ZrB_2 の (0001) 面の基板 10 に、MOCVD 法と HVPE 法を併用し作成し、GaN 基板を成長させる例を示す。

【0042】

(0001) 面方位の ZrB_2 単結晶基板 10 上には、MOCVD 法によりバッファ層 11 を結晶成長させた。

【0043】

図1(a)に示すように、MOCVD 成長炉に ZrB_2 の (0001) 面の基板 10 をセットし、高真空中において、 ZrB_2 基板 10 の温度を、800℃まで昇温して結晶成長を開始した。その後、温度を600℃まで降温してバッファ層 11 の成長を行った。バッファ層 11 は AlGaIn からなり、トリメチルアルミニウム (以下、TMA)、トリメチルガリウム (以下、TMG) とアンモニアガスを原料とし、0.1 μm の厚さまで成長する。

【0044】

(b) 工程:

図1(b)に示すように、基板温度を1050℃まで上昇し、MOCVD 法により第一半導体層を成長する。

【0045】

第一半導体層 12 は GaN からなり、TMG とアンモニアガスを原料とし、1 μm の厚さまで成長する。

【0046】

(c) 工程:

このように成長した基板を取り出し、図2(c)に示すように、HVPE炉にうつして第二半導体層13を成長する。

【0047】

HVPE法はMOCVD法に比べ、成長速度が早いため数十 μm ～数百 μm の厚膜を作製するのに適している。第二半導体層はGaN13からなり、塩化ガリウムとアンモニアガスを原料とし、300 μm まで成長する。

【0048】

(d) 工程:

そして図2(d)に示すように成長した基板を取り出し、第2のGaN層13表面をフォトリソ14にて、スピコートし、ベーク処理する。

【0049】

(e) 工程:

その後に、図2(e)に示すように硫酸と弗酸からなるエッチング液にて、ZrB₂基板を完全に浸蝕する。

【0050】

硝酸と弗酸からなるエッチング液はGaNのエッチングレートとZrB₂のエッチングレートの比が100倍以上あり、選択性に優れている。

【0051】

(f) 工程:

その後、図2(f)に示すように剥離液にてフォトリソを剥離することにより、GaN厚膜から形成されたGaN半導体基板を得ることができた。

【0052】

【発明の効果】

以上の通り、本発明の半導体基板の製造方法によれば、導電性を有する六方晶結晶構造である単結晶基板の一主面上に、窒化物半導体層を結晶成長させる工程と、前記単結晶基板をエッチングにより浸蝕させて除去する工程を経ることで、基板の反り及びクラックを回避し、転位密度を低減させ、転位を湾曲させ、基板

水平方向の結晶方位を傾斜させず、転位密度の面内均一性のよい窒化物半導体基板を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) ～ (f) は本発明の半導体基板の製造方法を説明する工程図である。

【図 2】

(a) ～ (f) は従来の半導体基板の製造方法を説明する工程図である。

【図 3】

ZrB₂で表記される二硼化物単結晶の結晶構造図である。

【符号の説明】

10 : ZrB₂基板

11 : AlGa_N層

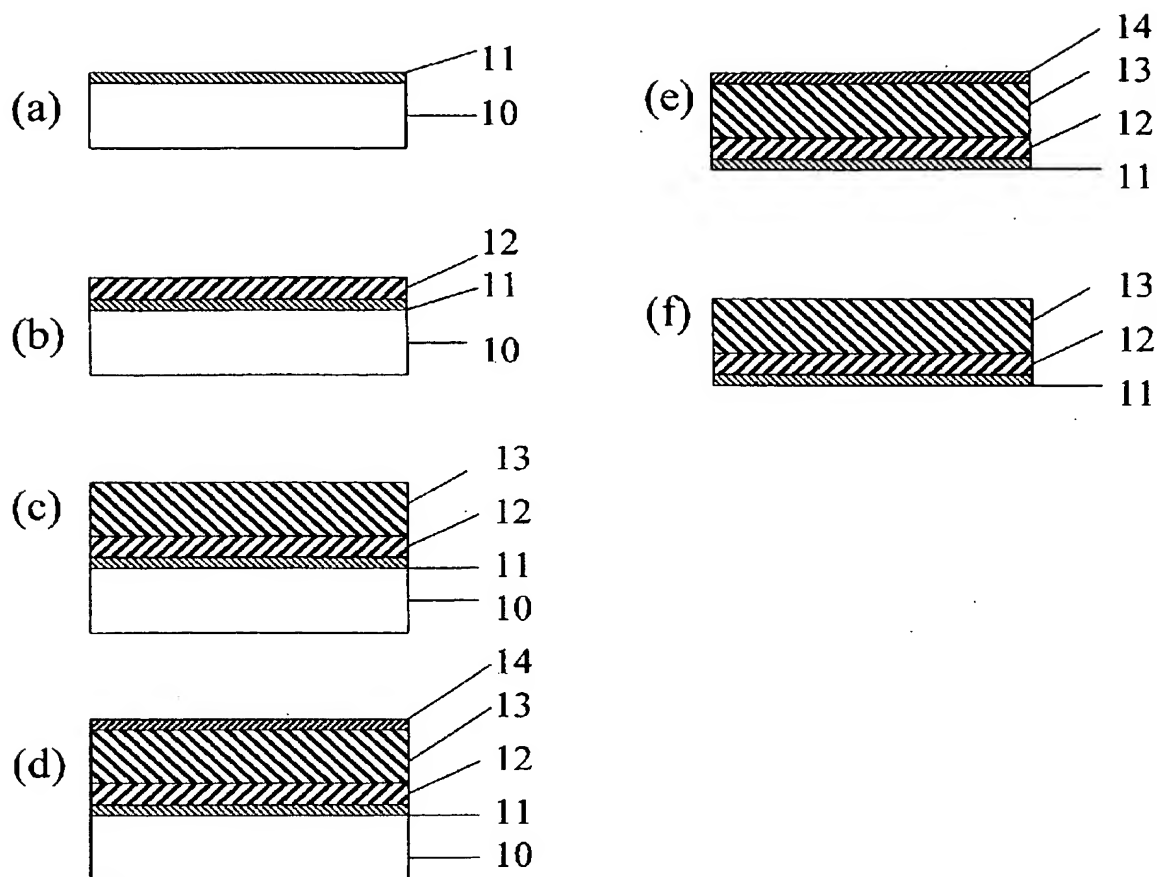
12 : 第一Ga_N層

13 : 第二Ga_N層

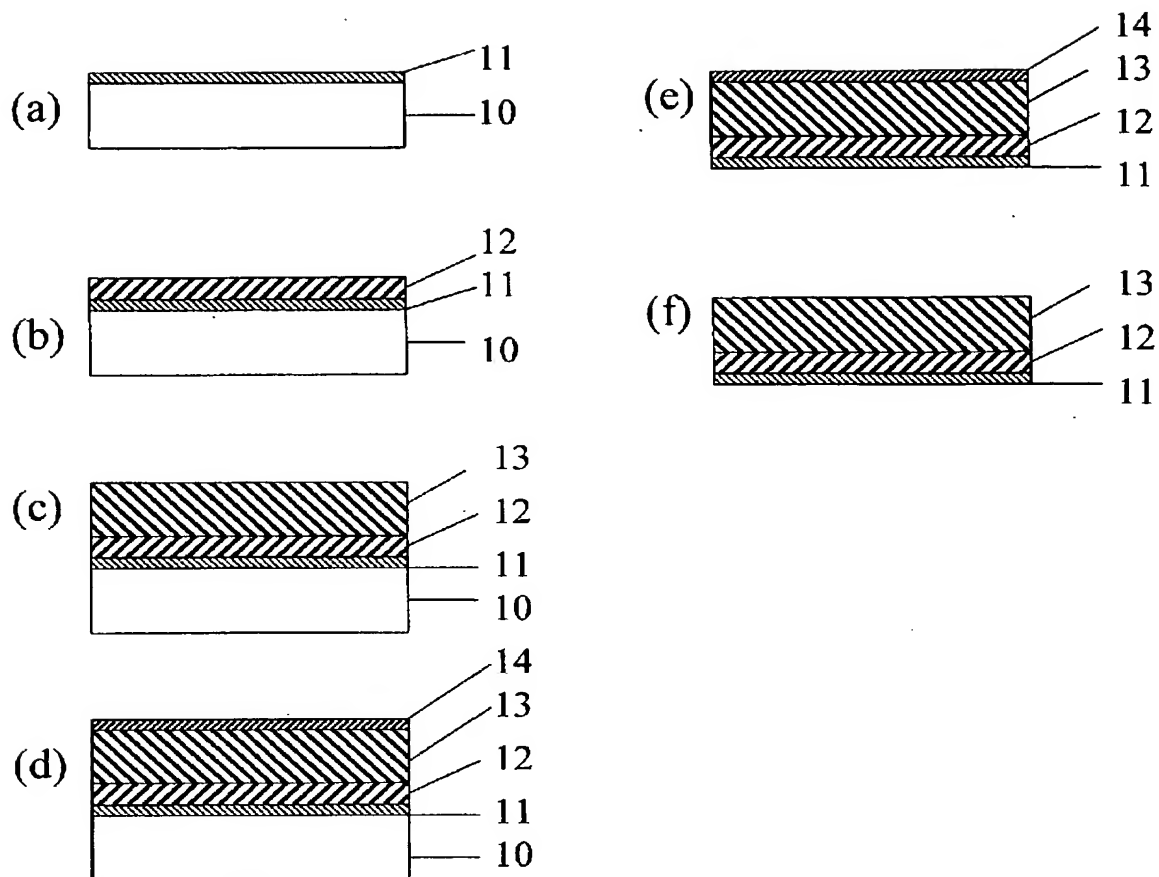
15 : レジスト膜

【書類名】 図面

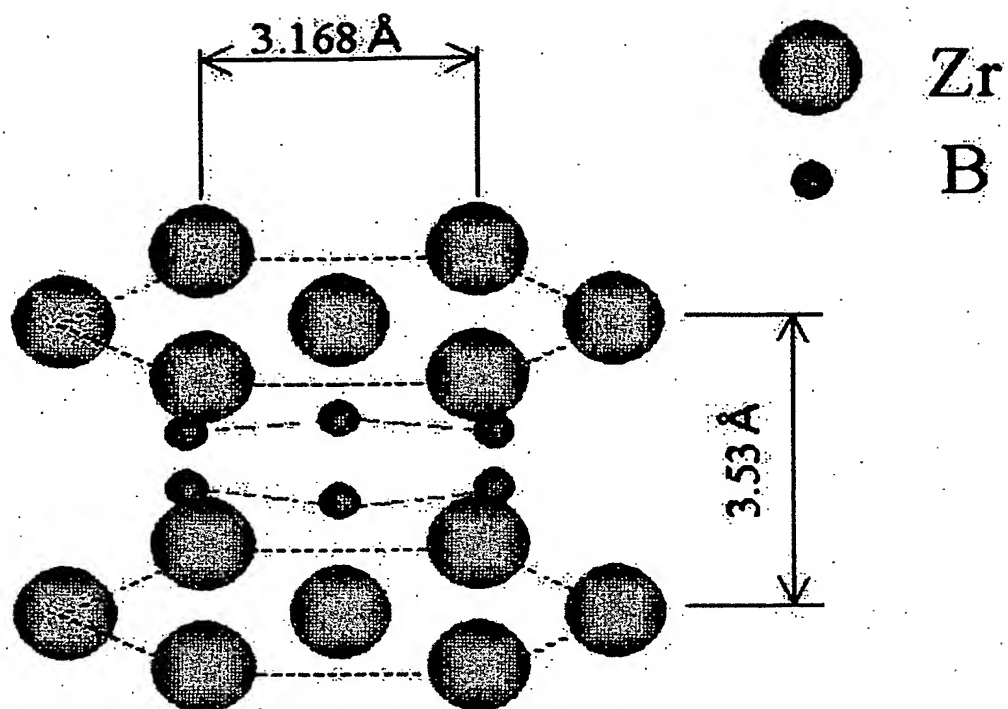
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 異種材料基板と窒化物半導体厚膜との分離において、格子定数と熱膨張係数の差から起因する応力により、作製した窒化物半導体基板に反り、クラックが生じていた。また、転位を低減するELO成長においては製造工程が複雑で、貫通転位密度の集中部をさけて、内包したSiO₂に合わせマスク処理を行うのは困難であった。更に湾曲した転位により、基板水平方向の結晶方位の傾斜などの問題が生じていた。

【解決手段】 導電性を有する六方晶結晶構造である単結晶基板の一主面上に、窒化物半導体層を結晶成長させる工程と、前記単結晶基板をエッチングにより浸蝕させて除去する工程を経る半導体基板の製造方法である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 5 9 5 5
受付番号	5 0 3 0 0 4 9 4 9 1 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 6 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 9 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2

氏 名

京セラ株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社